



TITLE:

"Beilby Layer" の厚さ : 金属研
磨面の構造

AUTHOR(S):

小野, 宗三郎

CITATION:

小野, 宗三郎. "Beilby Layer" の厚さ : 金属研磨面の構造. 物理化学
の進歩 1935, 9(1-6): 137-139

ISSUE DATE:

1935

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46022>

RIGHT:

"Beilby Layer" の厚さ

— 金属研磨面の構造 —

小 野 宗 三 郎

金属の高度研磨面が所謂 Beilby Layer をなし、之の構造が結晶性ではなくて、液体類似の或種の無定形なる事は既に一般に認めらるる所であつて、此本性に關しては、荻原氏が本誌¹⁾に詳細に紹介されたから、本文には此層の厚さ及び此層の下部の状態に就て記述する事にする。

此層の厚さの測定に就て既往を見るのに、先づ Sir. G. T. Beilby²⁾ は方解石の劈開面の研磨面を非常に稀い酸で溶解することによつて顯微鏡下の外觀變化を觀察して、表面擾亂層の厚さは 5000 ~ 10,000 Å であるとしてゐるが、電子廻折法が之が研究に導入されるに至つて、かゝるイオン格子を有する結晶の研磨面上の擾亂層は金属高度研磨面と本質的に異つて結晶性のものであることが分明したので今の所問題の外にする。此他には電子線の金属膜内の透過範圍から H. Raether³⁾ の提言した如く、此層の厚さを 10^{-6} — 10^{-7} cm の程度であると考へられてゐたに過ぎなかつたのである。然るに Farady Society の今年九月特別號に於て、H. G. Hopkins⁴⁾ と C. S. Lees⁵⁾ とは各獨立に此層の厚さを實測した事を報告し、之に對する諸家の討議⁶⁾ もなされてゐるから、之等を續めて紹介したいと思ふ。

彼等の實驗は要するに、金属研磨面を剥すことに依つて起る構造の變化を電子廻折法で追求することに依つて Beilby Layer の厚さ及其下部の状態を探求してゐるのである。

先づ Hopkins の方に就て言へば、膜を剥す方法として陰極壞散法を取つた。資料は金で、此の研磨したものをアルミニウム盤の中心に填込んで陰極として、成丈壞散が一様に成る様にした。壞散條件は、低瓦斯匣で、電流 0.5—0.6 m. Amp., 電壓 2.4—2.8 K.V. の範圍で、壞散の進行は、微量天秤に現はれる試料の減量より之を分明にし、30分間に約 10 Å の層が取り去られる様にした。以下剥取量を厚さで表はす。斯くて始め金を研磨して Beilby Layer の存在を電子廻折圖に於ける特性的なる二個の幅廣き環に依つて確認して後、陰極壞散に掛け、10 Å 剥す毎に廻折圖を取つて、構造の變化を追求したが其結果は概ね次の如くに成る。

1) 10 Å 取ると、二つの幅廣い環は依然存在して居るが、尙此外に、(331) (420) (422) (333) 及 (531) (600) (442) 二群の夫々平均位置に二つの弱い "extra" band⁷⁾ が出現する。

2) 20 Å—30 Å 取ると、廻折圖には殆んど變化はないが、"extra" band は少し強く成る。

3) 40 Å, (331) (420) (422) (333) に相當する "extra" band は分離して、(331) (420) 及 (422) (333) の平均位置で二つのより鋭いものと成る。同時に Beilby Layer 特有の幅廣き環の内、外側のものは消えて、(220) 及 (311) (222) の位置に二つの環となつて分離する。又 (531) (600) (422) に最高度を有する弱い幅廣い環が出て来る。

4) 50 Å 以上、斯くて面が剥されて行くにつれて、廻折圖の環は鋭く鮮明に成つて来る。150 Å の所では、(111), (200) 面が遂に分明になり、400—500 Å では金の正常な圖を與へる。以上は決して代表的なものとは言ひ難く、屢無定形層の下に (011) 面が表面に平行に定位してゐるのを環像に依つて見受けられる。

此等の結果から Beilby Layer の厚さを決定するのに、30 K.V. の電子が 1° 以内の角度で絶對平滑な金属膜に入射するとすれば、得られる廻折圖には約 10 Å の深さ迄の膜の性質が繰込

まれて居る事に成るが、Beilby Layer が絶対平滑であるとは断言出来ぬから、廻折圖を生ずるに與つた膜の厚さは $20-30\text{\AA}$ に成る。然るに 10\AA 表面を剥しただけで微結晶が現はれ出した事から、結局元の Beilby Layer の厚さは全體的に見て $20-30\text{\AA}$ 以上ではあり得ないと言ふ事及研磨面の下では結晶が内部のもの程大きくなつてゐると言ふ事を結論して居る。斯くの如く Hopkins の結果から考へると、研磨面の内部への構造の變化には連續性があることを暗示してゐるかの如く思はれるのである。

他方 Lees の方はと言へば、膜を剥す方法として電解法を取つた事が Hopkins と異なる點であつて、資料は銅と金とである。先づ銅の場合には、電解液として硫酸曹達溶液 (2瓦/1立) を用ひ、剥取量を通過電氣量及銅が全部二價イオンと成つて取去られると言ふ假定の下に比色的に測定した。結果は次の如くに成る。即ち Beilby Layer は $20-40\text{\AA}$ の厚さであつて、其下には



銅一定位層

は表面に平行に (110) 面が定位した Cu_2O の層が $150-500\text{\AA}$ 迄続き、而して最下層として普通の銅結晶がある。寫眞は定位層の存在を示す電子廻折圖の一例である。此定位を有する層の厚さは、研磨剤、壓力、時間に依つて種々變化するのであるが、定位方向は研磨方向に無關係である。又此層中では表の方も奥の方も結晶の大

いさには變化なくしかも割合大きい (一例 100\AA) と言ふ計算に成る。次に金の場合には、電解液はシアン酸加里溶液 (5%) で、電流密度は 15m. Amp/cm^2 であつて、矢張り Beilby Layer の厚さは $20-40\text{\AA}$ であり、定位層の厚さが銅よりも厚く 1μ の程度であると言ふ結果に成る。従つて Lees の結果より見れば、研磨面の構造を、Beilby Layer、定位層及正常結晶層の三つに確然と分たれたものとして考へてもよさそうに思はれるのである。此點は Hopkins と大いに異なる點である。

以上二論文に對する諸家の討議を聞くのに、先づ Hopkins の陰極膜散法の可否に就ては、R. W. Ditchburn は、陽イオンの衝擊に依る陰極表面の熱發生に依つて、表面構造の變化する事は相當考慮に入れねばならぬから、Hopkins の値は Beilby Layer の下限値を與へるものであらうと言ひ、又 G. I. Finch は、此他に陰極から飛び出した金屬がイオン衝擊に依つて陰極に復歸する時結晶性のもとなる可能性を指摘してゐるが、Hopkins のやつた様に低瓦斯壓であれば此影響は恐らく非常に小なものであらうから、若し Beilby Layer を剥すことに依つて測定する時には、Hopkins の方法が最も適當なものであらうと言つて居る。之に對する Hopkins の答辯は、若し Ditchburn の指摘する如き影響が重大なものとすれば、 40\AA 剥した時 (011) 面の定位が現れるのは此影響に依る再結晶と見なければならぬ。従つて此定位層は研磨面の下で深さに関係なく發見されねばならぬ。所が實際は 500\AA 剥すともう正常な構造のものに成るのであるから、斯る影響はさほど問題とすべきでは無いと答へて居る。

他方 Lees の方に對しては、Finch は次の様な自分の實驗事實から反對してゐる。即ち研磨された及び無秩序結晶銅の加熱或は陽極酸化に依つて生ずる酸化物は Lees の言ふ如き Cu_2O ではなくて其組成は不定であり又金の場合には Hopkins と同様 "extra" band を生ずると言ふのである。研磨操作が定位層を生ぜしめる機構等に関しても兩者に意見の對立がある。

又 Beilby Layer の厚さ其物に就ては、Hopkins, Lees 兩氏の結果が上述の如く一致した事に對して、G. P. Thomson は満足の意を表してゐるが、Ditchburn の心配する如く少し小さ過

ぎるのかも知れないし、又 J. A. Darbyshire の言ふ如く、研磨時間及壓力の相違が、Beilby Layer の厚さに差異を生ぜしめ得るかも知れないからより系統的な研究を望むと言ふ事はもつともの様に思はれる。

以上を總括するのに、C. H. Desch の言ふ如く、Beilby Layer の厚さが $20-40\text{\AA}$ の程度である事は大體動かし難きものであらうが、其他の點即ち研磨操作の金屬に及ぼす本質的作用、生ずべき Beilby Layer 及定位層の構造及其際に於ける空氣中の酸素の舉動等に至つては將來の研究を待つて始めて斷すべきであらう。

終りに臨み本稿を草するに當り荻原氏に多大の御教示を賜つた事に對して感謝の意を表する (11月6日)

文 獻

- | | |
|---|---|
| 1) 荻原, 本誌(紹) 9. 57 (昭和10年). | (1935). |
| 2) Beilby, G. T., Aggregation & Flow of Solids, Macmillan, London (1921). | 5) Lees, C. S., Trans. Farad. Soc., 31, 1102 (1935) |
| 3) Raether, H., Z. physik, 86. 82 (1933). | 6) 一般討議, Trans. Farad. Soc., 31, 1107 (1935). |
| 4) Hopkins, H. G., Trans. Farad. Soc., 31, 1005 | 7) Finch, G. I., Quarrell A. G., & Wilman H. Trans. Farad. Soc., 31, 1074 (1935). |